

特開平5-201702

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl.⁵C 01 B 3/04
B 01 D 53/36
B 01 J 23/46
C 01 B 31/20識別記号 庁内整理番号
Z 9041-4G
1 0 3 Z 9042-4D
3 0 1 M 8017-4G
3 1 1 M 8017-4G
Z 7003-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 6(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-142820

(71)出願人 590001407

ゼネラル・モーターズ・コーポレーション
GENERAL MOTORS CORPORATIONアメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロイト, ウエスト・グランド・ブルバード
3044

(22)出願日

平成4年(1992)6月3日

(72)発明者 ロバート マーチン シンケヴィッチ
カナダ国 エヌオー・アール 1エーオー,
オンタリオ, ベル リヴァー, テカンス
ロード ナンバー 1 798

(31)優先権主張番号

7 0 9 5 6 3

(74)代理人 弁理士 岡部 正夫 (外5名)

(32)優先日

1991年6月3日

(33)優先権主張国

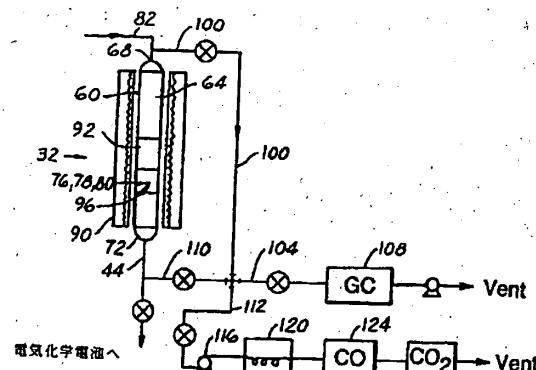
米国 (U S)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】一酸化炭素の選択的除去法およびその装置

(57)【要約】

【目的】水素と一酸化炭素を含み水素に富んだガス流から、一酸化炭素を選択的に酸化除去して、自動車用燃料電池系に供給するための実質的に一酸化炭素を含まない水素含有ガス流を製造する。

【構成】担体上にロジウムまたはルテニウムを担持させた触媒層に、約120℃以下好ましくは約100℃以下で、水素と一酸化炭素を含むガス流と酸素を含むガス流を好ましくはO₂:COの容量比が1:1より小さくなるように混合して流し、水素と酸素とを実質的に反応させずに、一酸化炭素を酸素と反応させてガス流中の一酸化炭素濃度を低減する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 容量基準で一酸化炭素に比較し水素に富んでいる一酸化炭素と水素からなるフィードガスを、担体に分散したロジウムおよびルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも一つから本質的になる触媒の存在で処理する方法において、水素を実質上反応させることなく120℃以下の温度で、フィードガス中の一酸化炭素を一酸化炭素の少なくとも一部分を酸化するのに十分な量の酸素と反応させて、フィードガスよりも小さい一酸化炭素容量含量を有しフィードガスよりも小さくない水素対一酸化炭素容量比を有する生成物ガスを製造する方法。

【請求項2】 温度が約100℃以下である請求項1の方法。

【請求項3】 フィードガス中の一酸化炭素を、酸素(O₂)対一酸化炭素(CO)容量比1:1以下で酸素と反応させる請求項1の方法。

【請求項4】 酸素対一酸化炭素の容量比が約7:9~9:9.1である請求項3の方法。

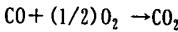
【請求項5】 触媒の存在で、燃料電池で使うのに適する範囲の温度で、フィードガス中の一酸化炭素を酸素と反応させ、燃料電池で使うのに適する温度で一酸化炭素0.01容量%以下を含む生成物ガスを製造する請求項1の方法。

【請求項6】 温度および酸素量が各々、一酸化炭素0.001容量%以下の生成物ガスを製造するのに十分である請求項5の方法。

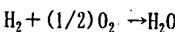
【発明の詳細な説明】

本発明は、たとえば米国特許第3,216,782号に開示のように、請求項1の前文で明記のように、一酸化炭素の選択的酸化による水素に富んだガス混合物中の一酸化炭素量の減少法およびその装置に関する。電気化学的燃料電池法のような幾つかの方法は、水素に富んだガスを利用する。比較的最近、車用の燃料電池電力系を形成する努力がなされてきた。水素は効率的であり環境的に許容できるから、燃料電池用の著しく望ましい燃料である。気体水素は車に便利に貯蔵できず、そこで車に貯蔵された炭化水素源から、たとえば改質および水性ガス転化反応によって、水素は製造される。水素に富んだガス源とは無関係に、一酸化炭素はアノード酸化速度を減じることにより燃料電池の性能をひどく劣化させるから、ごく低い一酸化炭素含量が有効な燃料電池操作には望まれる。そこで、効率よく有効であり、一酸化炭素を選択的に除去し、高価な水素燃料の除去を最小にし、合体した車の動力プラントの一部分としての水素ガス製造手段および燃料電池手段と共に使うのに相容れる、水素に富んだガス流の一酸化炭素含量の減少手段をもつことが望ましい。本発明に従う、容量基準で一酸化炭素に比較し水素に富んでいる一酸化炭素と水素からなるフィードガスの処理法は、請求項1の特徴づけ部分に明記した

特徴を有している。本発明の好ましい実施態様においては、触媒の存在で、予め決めた温度で、実質上水素を反応させることなく、水素に富んだガス中の一酸化炭素を一酸化炭素の少なくとも一部分を酸化するのに十分な酸素と反応させることにより、一酸化炭素含量を減少させる上記ガスの処理法とその装置が提供される。触媒は不活性担体上に分散したロジウムおよびルテニウムの群から選ばれる少なくとも一つから本質的になる。上記触媒の存在で、水素に富んだフィードガス中の一酸化炭素は選択的に酸化されて、ごく低い一酸化炭素含量を有した好ましくは水素対一酸化炭素の比がフィード流の比より大きい生成物流を製造する。その結果、一酸化炭素濃度水準は約0.1容量%以下、望ましくは約0.01容量%以下、好ましくは約0.001容量% (10 ppm)以下の水準に減少され、同時に水素ガスの消費を最小にする。好ましくは、H₂:CO比を約1.00倍にし、1.00:1以上まで増大させる。モル量および容量は、ここでは成分の相対量を表すために、可換的に使われる。一酸化炭素の除去とは、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化または変換を指す。本発明の方法に含まれる主反応は



である。みられるように、一酸化炭素との反応に必要な酸素の化学量論量は、一酸化炭素1モル当り酸素0.5モルである。一酸化炭素の実質上全ての酸化を促進するためには、一酸化炭素1モル当り酸素0.5モルのモル比よりも大きい量で過剰の酸素を使うのが好ましい。使用酸素は、水素の酸化を最小にして、一酸化炭素の実質上全てを酸化するのに十分な量が望ましい。好ましくは、酸素(O₂)対一酸化炭素(CO)のモル比は約1:1以下である。酸素の存在では、水素は次のように反応する。



この反応は、高価な水素燃料を消費するから望ましくない。好ましい方法では、Rhおよび(または)Ruと組合せて、H₂の酸化を最小にしてCOの実質上選択的酸化を与えるように、最適反応条件を選ぶ。この方法では、一酸化炭素の選択的変換(酸化)は約70~約200℃の範囲で起り、また好ましくは温度は固体-重合体-電解質燃料電池の操作に望ましい温度、たとえば約80~約100℃と相容れる温度である。圧力は重要ではなく、極端な圧力は必要ではない。便利には、1.3~3 atmの範囲の圧力を使用できる。本法は、一酸化炭素の実質的変換(酸化)が起る温度と圧力の広い範囲を便利に提供し、そこで固定したパラメータを固守する必要が避けられる。本法はまた比較的広い範囲の酸素濃度を提供する。これらは、車上の車電力プラントに関し重要な利点である。本法を燃料電池系の一部を構成する反応器で便利に実施できる。この系は、水素に富んだ製造ガス源、減少した一酸化炭素含量をもつ水素に富んだ生成物流を与える反応器、反応器で形成された生成物流を消費し電

電気エネルギーを発生する燃料電池からなっている。本発明の目的は、燃料電池で使うのに適した水準まで減少した一酸化炭素含量を有する水素に富んだガス流を提供するにある。本発明の別の目的は、燃料電池で使うのに適し、かつ燃料電池における反応に必要な温度と相容れる範囲の温度で、水素に富んだ流を提供するにある。有利には、本発明は、経済的にかつ効率よく製造され、車電力プラント内に合体できる方法および装置で製造される、燃料電池での直接使用要求に合った水素に富んだ流を提供する。本発明は、水素酸化が驚くほど低水準で、一酸化炭素酸化（変換）を達成する。本法は、一酸化炭素の実質的な変換（酸化）が起る広い範囲の温度と酸素濃度を便利に提供し、そこで車上の車電力プラントでの使用をゆるす。これらのおよび他の目的、特徴、利点は、以下に記載される好ましい実施態様、特許請求の範囲、添付図面から明らかとなる。図1は間接燃料電池系である好ましい燃料電池系20を示す。この系は、車推進エネルギー源として車（図示していない）で使用できる。系20では、貯め24から供給される炭化水素流は、たとえば貯め26からの水蒸気および（または）水との改質およびガス転化反応法によって処理され、プロセスユニット28で製造ガスをつくる。製造ガスは、容量基準で一酸化炭素に比較し比較的高い水素含量をもつが、H₂:COの一層高い比と共に一層低い一酸化炭素含量が望ましい。製造ガス流中の一酸化炭素の受け入れられない高含量を減らすために、燃料電池36で使う前にガス流を反応器手段32でさらに処理する。本発明の反応器手段32では、導管40から供給される水素に富んだ製造ガスフィード流は好ましい方法で処理されて、燃料電池36で使うのに適する受け入れられる低一酸化炭素量、約0.1容量%以下、望ましくは約0.01容量%以下、好ましくは0.001容量%以下を有し、また好ましくは導管40内の製造ガスフィード流に比較し増加したH₂:CO比をもつ導管44内の生成物流をつくる。低一酸化炭素含量をもつ導管44内の生成物流は燃料電池36に供給され、燃料電池は導管52を通り貯め48から供給される酸化剤の存在で水素を消費し、電気エネルギーを生じる。図2に示すように、本発明の反応器手段32は、基本的には入口68および出口72を有し、反応室64を規定する反応器60からなる。反応器60の反応室64は、床担持形で、担体78好ましくはアルミニナ基剤担体とその上に分散した触媒成分80からなる触媒76を含んでいる。触媒成分80は金属、好ましくはロジウム（Rh）およびルテニウム（Ru）の群から選ばれる少なくとも1種である。触媒床とも呼ばれる触媒76は、反応室64を通過する製造ガス流と接触して、水素の反応を最小にしながら一酸化炭素を二酸化炭素に選択的に酸化するよう構成され配置される。好ましくは、反応を容易にするため、反応器手段32は混合室64と触媒76を予め決めた温度に保つ装置および反応器60内

のガスを加熱する装置も含む。使用にあたっては、製造ガスフィード流を、導管82を通し反応器60の入口68に供給する。製造ガスフィード流中の一酸化炭素は、反応室64で触媒76の存在で、約70～約200℃、好ましくは約80～約100℃の範囲の予め決めた温度で、一酸化炭素の少なくとも一部分を選択的に酸化するのに十分な量の酸素と反応する。酸素（O₂）対一酸化炭素（CO）のモル（容量）比少なくとも約0.5を与えるのに十分な量で酸素を使用する。好ましい方法では、H₂と反応する酸素を最小にするように、CO各1部当たりO₂1部以下を使う。そこで、酸素対一酸化炭素の好ましい比は約1:1以下である。これはO₂の化学量論量の約2倍以下に相当する。好ましくは、空気中の酸素は貯め84から導管86を通し圧縮および制御手段87に供給され、そこで導管40を通し供給される製造ガスの所定量に配分され混合される。選択的酸化が起る圧力は重要ではなく、反応の駆動に極端な圧力は必要でない。便利には、約1.3～約3 atmの範囲の圧力を使用できる。好ましい温度および酸素濃度範囲内では、本発明の方法と反応手段32は、存在する水素の酸化を最小にしながら、一酸化炭素を本質的に完全に二酸化炭素に酸化する。反応器手段32中で本法により提供される酸化の選択性は非常に大きいので、一酸化炭素は選択的に二酸化炭素に酸化され、一方実際に水素は全く反応しない。その結果、一酸化炭素の濃度水準は約0.1容量%以下、望ましくは約0.01容量%（100 ppm）以下、好ましくは約0.001容量%（10 ppm）以下の水準に減少し、同時に水素ガスの消費を最小にする。好ましくは、H₂:CO比を約100倍にし、1000:1以上まで増大させる。図1および2に示すように、反応器60の出口72は導管44を通し燃料電池36と流体流連結しており、導管44は増加したH₂:CO比をもつ生成物流を燃料電池36に供給する。本発明は一面においては、本発明の反応器60と方法は、80～100℃の好ましい範囲の温度で導管44内の生成物流を有利に提供する。そこで、燃料電池36に入る前に、生成物流の温度を修正する必要がない。導管44中の生成物流は、燃料電池36で酸化剤、好ましくは貯め48から導管52を通し供給される空気中の酸素と共に消費される。酸素と水素に富んだ生成物流が反応すると、燃料電池36内で電気エネルギーが発生し、外部回路88に供給され、本質的に水からなる排気89も生成する。好ましい実施態様では、燃料電池系20は回路の一部分として燃料電池36からなり（図1および8）、回路の一部分の外部回路88は、燃料電池36から電気エネルギーを受入れこの電気エネルギーを機械エネルギーに変換するように構成され配置された蓄電池130と電動機134からなる。蓄電池130は、燃料電池36から供給される電気エネルギーを受入れ、貯蔵し、この電気エネルギーを電動機134に供給するよう構成され、配置される。電動機134

は駆動軸 136 に結合し、車輪（図示していない）を回転する。本発明の反応器手段 32 を、次の実施例に従って本法で使う。実施例は例示のものであって、制限する意図はない。次の実施例で使った触媒は、全て商業源から得た。各場合、触媒金属を、ごく細かい粒子として高表面積触媒担体上に分散した。

実施例 1

本発明の方法を使って、外径 2.5 cm のステンレス鋼管状反応器 60 を含む反応器手段 32 で、水素に富んだ（容量基準で）流の水素対一酸化炭素の容量比を増し、一酸化炭素含量を減らした。反応器 60 は、径 2 cm、長さ約 15 cm の反応室 64 を規定している。反応器 60 は、製造ガスと流連絡している入口 68 および出口 72 をもっている。望む温度を保つため、電気炉 90 が反応器 60 の長さの大部分に沿って反応器 60 を取り囲んでいる。入ってくるガスの加熱を容易にするために、炭化ケイ素ペレット層 92 が、入口 68 に隣接し配置されている。触媒（または触媒ペレット）76 が、炭化ケイ素層 92 と出口 72 の間に配置されている。温度を監視するために、クロメルーアルメル熱電対 96 が触媒床 76 内に置かれている。床形の触媒 76 は、Matheson, Coleman and Bell, U.S.A. から供給された径約 3.2 mm、長さ約 3.2 mm の円筒ペレットで、BET 表面積 18.4 m²/g をもつ好ましくはアルミナ基剤 (Al₂O₃) 搅拌 7.8 から本質的になる。触媒金属 80 は好ましいルテニウムを含む。アルミナ基剤搅拌 7.8 とルテニウム 80 からなる触媒 76 は、約 3.0 cm³ を占め、重さが約 2.9. 7 g である。ルテニウムは搅拌と金属 (Ru/Al₂O₃) の合計重量の約 0.5% を構成し、すなわち約 0.149 g が好ましいルテニウムからなっている。水素に富んだ製造ガス流は、圧縮および制御手段 87 を通し供給された。空気中の酸素の供給も、制御装置 87 を通り、ついで導管 82 を通り製造ガスと共に、反応器 60 の入口 68 へ供給

された。反応器 60 および触媒 76 を準備するために、各々をガスを流しながら約 20 °C/分の速度で、室温から約 450 °C に加熱することにより前処理した。ついで、反応器 60 と触媒 76 を室温に冷した。運転開始期間中、校正を行った。反応器出口 72 とも流連絡しているガスクロマトグラフ 108 を調節し、校正するためには、導管 82 中の流の全てまたは一部分を側管 100 を通し分岐 104 に送った。ガスクロマトグラフ 108 は、モレキュラーシーブを充填したステンレス鋼カラムを含んでいる熱伝導度検出器を備えた VARIAN モデル 3400 ガスクロマトグラフであった。校正ガス流中の個々の成分、すなわち CO, H₂, O₂, N₂ は、その溶出時間と積分ピーク面積を既知濃度をもつ校正ガス混合物のものと比較することにより、同定し定量した。校正が終ったら、フィード流を供給し、流を側管に流しながらその組成を測定した。導管 44 中の流の一部分または全てを、側管 110 を通してライン 104 そしてガスクロマトグラフ 108 へ送り、および（または）側管 110 を通し、ポンプ 116、トラップ 120、2 個の Horiba 非分散型赤外分析器 124 をもつ分岐 112 に送り、一酸化炭素酸化の触媒効率を監視する便利な手段を与えるために、一酸化炭素および二酸化炭素の濃度を連続測定した。これは運転開始および完全操作の両者中行った。上記のガス分析装置は、時間の関数としての一酸化炭素酸化の触媒の効率と選択性を監視する適当な便利な手段を提供した。反応器 60 と触媒床 76 の準備、ガス分析装置の校正後、窒素バックグラウンド中に水素 0.85 容量% (8500 ppm)、一酸化炭素 900 ppm、酸素 800 ppm を含むフィード流を、全流量 S T P (標準温度圧力) で 10 リットル/分で、圧縮および流調節装置 87 を通し、導管 82 を通し、反応器 60 の入口 68 に注入した。選んだ操作条件を表 1 に示す。

【表 1】

表 1

実施例番号	触媒担体 と 金 属	フィード流 組 成	およそ 温度範囲 °C
1	Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 800	20-500
2	Rh/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 800	20-500
比較例 A - H	Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Co/Cu/Al ₂ O ₃ , Ni/Co/Fe/Al ₂ O ₃ , Ag/Al ₂ O ₃ , Cr/Al ₂ O ₃ , Fe/Al ₂ O ₃ , Mn/SiO ₂	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 800	20-500
3	Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	170-185
4	Rh/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	170-185
比較例 I	Pt/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	170-185
比較例 J	Pd/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	170-185
5	Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	120-140
6	Rh/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	120-140
比較例 K	Pt/Al ₂ O ₃	H ₂ 8500 ppm CO 900 O ₂ 0-2300	120-140

反応器 60 と触媒 76 (好みアルミナ担体 78 とルテニウム 80 からなる) がほぼ室温 (20~25°C) のとき、注入を開始し、ついで温度の関数として活性を評価するために、約 4 時間にわたって約 500°C まで段階的に加熱した。反応器内の圧力は約 1 atm であった。変換 (酸化) CO量は迅速に増し、約 50°C で約 50% に近づいた。温度が約 90~約 100°C の範囲に上ると、変換 CO量は 100% に近づき、未変換で残るものは 10 ppm 以下で 3 ppm 程度と小さかった。約 200°C に近づくと、CO変換は減少し始め、温度が更に増すと減少し続けた。

実施例 2

使用金属触媒がロジウムである以外は、実施例 1 の方法に従った。実施例 1 のように、変換 CO量は迅速に増し、温度が約 90~約 100°C の範囲に上ると、100% に近づいた。温度が約 150°C に近づくと、同様に CO変換の減少が認められた。

比較例 A および B

使用金属触媒が、夫々白金およびパラジウムである以外は、実施例 1 の方法に従った。図 3 は、比較例 A および B と比べて、実施例 1 および 2 の結果を示す。図 3 から、ルテニウムとロジウムの両者は CO酸化に対し最も活性で、90~100°C の範囲の温度で CO100% 変換に近づくことが明らかとなった。これらの触媒の 50% 変

換温度は、白金触媒より約 70°C 低い。考へている温度範囲 (25~200°C) にわたって、H₂ 存在下での CO酸化活性はルテニウムおよびロジウムでは最高であったが、白金およびパラジウムではかなり低かった。全ての 4 貨金属触媒が、温度増加と共に CO 変換に極大点を有することが図 3 からわかるることは興味がある。さらにこれを試験するために、触媒をまず約 500°C に加熱し、ついで CO 変換速度を監視しながら冷した以外は、実施例 1 および 2 並びに比較例 A および B の方法に従った。冷却中の変換曲線は、实际上上昇曲線と同一経路に従った。温度と共に CO 変換の減少が認められることは、触媒の選択性が H₂-O₂ 反応へ移動することに関連するようにみえ（触媒における不可逆変化ではなく）、COではなくむしろ H₂ によるフィード中の O₂ の限られた供給の消費に導びくものである。この理論を、H₂ を含まない流中で CO を酸化し、さらに試験した。H₂ を含まないフィード流 (CO と O₂ のみを含む) での温度上昇実験では、それより温度を上げると変換速度が低下することになる CO 変換速度の極大を生じなかった。上記結果は、ロジウムおよびルテニウムが、高い CO 変換を達成するのに比較的高温での操作が不要である独特の利点を与えることを暗示している。さらに、比較的低温で使うロジウムおよびルテニウムは、H₂ (燃料) の望ましくない変換を最小にする。

比較例 C, D, E, F, G, H

触媒担体のBET表面積を変え、1例ではアルミナでなくシリカ (SiO_2) 基剤担体を使った以外は、実施例1の方法を使った。金属触媒および金属触媒の重量も夫々次のように変えた。アルミナ (5.9) 担体Co 5重量%、Cu 5重量%；アルミナ (7.8) 担体Ni 3重量%、Co 3重量%、Fe 3重量%；アルミナ (1) 担体Ag 4重量%；アルミナ (6.3) 担体Cr 8重量%；アルミナ (4.1) 担体Fe 1.4重量%；シリカ (2.58) 担体Mn 1.5重量%。かっこ内の数字は、Harshaw Chemical U.S.A. から供給された触媒担体のBET表面積 (m^2/g) である。種々の卑金属触媒に対する比較例B、C、D、E、F、G、Hの結果を図4に示す。参考のため、比較例 Pt/Al₂O₃のCO変換曲線 (図3で示した同一データ) も図4に含めた。Co含有触媒が、ここで試験した卑金属触媒のうち最高のCO酸化活性を示したが、全て比較例 Pt/Al₂O₃より

も悪い性能であった。

実施例3

温度を約170～約185℃の範囲に変え、酸素量を0～約2500 ppmと変えた、すなわちO₂対COの比を約2500/900まで変えた以外は、実施例1の方法に従った。[全一酸化炭素を二酸化炭素に完全に酸化するに必要な酸素 (O₂) の化学量論量は450 ppmで、O₂対CO比0.5に相当する]。表2および3に示すように、O₂約800 ppmで、COの本質的に全てが変換し、残ったのは10 ppm (0.001容量%) 以下で3 ppm (0.0003容量%) 程度の低さである。同時に、フィードH₂の5%以下で3.5%程度が変換した。そこで、H₂:CO比は9:1から約2700:1に增加了。

【表2】

表 2

実施例番号	触媒金属	最適CO変換に近づくのに必要な酸素 (ppm)	フィード流のH ₂ :CO比	変換CO% (最適)
3	Ru	800	9:1	99+
4	Rh	800	9:1	99+
比較例 I	Pt	1700	9:1	99
比較例 J	Pd	>2300	9:1	70
5	Ru	800	9:1	100
6	Rh	1200	9:1	99+
比較例 K	Pt	>2300	9:1	60

表2の註：

1. フィード流のH₂:CO比は、表1の通りH₂8500 ppm、CO900 ppm基準である。
2. 実施例の温度範囲は表1の通りである。

3. >は値が示した数字より大きいことを示す。

4. 比較例 JおよびKの最適CO変換は、O₂約2300 ppm (予定したO₂濃度の最高値) のものである。

【表3】

表 3

実施例番号	生成物流中に未変換で残るCO (ppm)	変換H ₂ %	生成物流中に未変換で残るH ₂ (ppm)	生成物流のH ₂ :CO比
3	3	3.5	>8200	2700:1
4	6	2.7	>8300	1400:1
比較例 I	10	25	6400	640:1
比較例 J	270	N/A	N/A	N/A
5	0	5.4	>8000	無限に大きい値
6	<10	12	>7500	>750:1
比較例 K	360	10	7600	20:1

表3の註：

1. フィード流のH₂:CO比は、表1の通り、H₂8500 ppm、CO900 ppm基準である。
2. 実施例の温度範囲は表1の通りである。
3. 生成物流中に残るCOは (100% - 変換CO%) × 900 ppm に等しい。

4. 生成物流中に残るH₂は、示されたCO最適変換%条件で決定し、(100% - 変換H₂%) × 8500 ppm に等しい。

5. <は値が示した数字より小さいことを示す。

6. >は値が示した数字より大きいことを示す。

実施例4

触媒がロジウムである以外は、実施例3の方法に従つた。表2および3に示した結果は、実施例3で観察されたものと類似である。再び、CO残存約6 ppm (0.006容積%) で、H₂:CO比は9:1から約1400:1に増加した。フィードH₂の5%以下、2.7%程度が変換した。

比較例IおよびJ

触媒が夫々白金およびパラジウムである以外は、実施例3の方法に従つた。表2および3に示したように、RuおよびRhを使った実施例3および4に比較し、Pt/Al₂O₃上でCOの完全近い酸化を達成するには、2倍多い酸素を必要とした。実施例3および4および比較例IおよびJの結果を図5に示し、フィード中のO₂濃度がCOの選択的酸化に影響を与える重要な操作変数であることを示している。図5は、CO酸化法で現在使われている温度範囲で、Ru/Al₂O₃、Rh/Al₂O₃、Pt/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃で得られたCO変換対O₂濃度データを示す。白金触媒は、完全なCO変換を達成するためには、フィード中にO₂ 1700 ppmを必要とする。これに対し、ルテニウムおよびロジウム触媒は、匹敵する触媒温度で、O₂ 800 ppmでCO 100%変換を達成した。パラジウム触媒は、他の3種の貴金属触媒よりもはるかに活性が低く、フィード中にO₂ 2300 ppmの存在でさえ、わずかにCO 70%変換が得られた。図3および5の結果は一致しており、RuおよびRhのCO酸化活性が高く、Ptは一層低く、Pdが全てのうち最低であることを示している。一層低温でのO₂濃度を変えた実験でも、活性の順位は同じであった。図5および表2と3に示したように、次に良好な触媒の白金に比較し、ルテニウム(Ru)およびロジウム(Rh)は、本質的にCO 100%変換を達成するのに必要な酸素はかなり低い。一層低い酸素要求のために、本発明の方法ははるかに価格的に有効である。上記実施例は、ルテニウム(Ru)およびロジウム(Rh)が、H₂の存在で、予想外に低温で低い酸素濃度で、CO酸化に適当に活性で選択的であったことを示した(図5)。一層高いCO酸化活性をもつほかに、ルテニウム(Ru)およびロジウム(Rh)は、驚くほど低いH₂の酸化という追加の利点を与える。この利点は、O₂濃度をパラメータとし、CO-H₂変換面に図5のRu、Rh、Ptのデータをプロットして得た図6で一層明らかに示される(H₂変換に対するPd/Al₂O₃触媒のデータは、その低いCO酸化活性の点から図5には示していない)。図5および6から、Ru/Al₂O₃およびRh/Al₂O₃は、H₂の存在でO₂の選択的酸化にPt/Al₂O₃より一層有効であることは明らかである。Pt/Al₂O₃の存在では、COの本質的に完全な変換(除去)は、少なくとも20%のH₂の変換を伴ない、一方Ru/Al₂O₃およびRh/Al₂O₃の存在でのH₂変換は、本質的に完全なCO変換において5%以下に保たれる。貴金属触媒上でのCO存在下におけるH₂を消費する傾向は、白金で最大で、ルテニウムおよびロジウムではかなり低く、3触媒上全てにおいてH₂の変換はO₂濃度の増加と共に増加

した。図5のCOおよびH₂変換曲線の比較は、各貴金属触媒に対し、反応器内のH₂のごく限られた消費量で、完全に近いまたは最適のCO変換を達成できる最適O₂濃度が存在することを示している。最適値を越えてO₂濃度を増すと、CO変換(酸化)に対し触媒効率を著しく改良することなしに、H₂消費度合を単純に増す。

実施例5

温度を約120～約140℃の範囲で変えた以外は、実施例3(ルテニウムを使用)の方法に従つた。酸素800 ppmで、未変換で残ったCOは0%であった。すなわち、検出限界内で、生成物流にCOは全く検出されなかつた。同時に、フィードH₂のわずか約5%が変換(酸化)した。

実施例6

触媒がロジウムである以外は、実施例5の方法に従つた。酸素1200 ppmで、CO約10 ppmが未変換(酸化されず)で残り、H₂ 1000 ppmが変換した。

比較例K

触媒が白金である以外は、実施例5の方法に従つた。一層低温範囲(120～140℃)での選択性のデータを図7に示す。再び、ルテニウムおよびロジウムの優れた選択性が、H₂の最小の変換(フィードH₂の5～12%が変換)でもって、COの本質的に完全な変換(残りは0～10 ppm)を達成することにより、明らかに示される。上記のように、目的は最小のH₂消費でCOを除去することであり、そこで、COとH₂との間のO₂の選択性が、触媒の選択における重要因子である。CO変換工程で使うに好ましい比較的の低温範囲で、ルテニウムおよびロジウムの両者が、次に良好な触媒の白金よりもCO-O₂反応に対しはるかに強い選択性をもつことは明らかである(図3および7)。ルテニウムおよびロジウムの一層高いCO酸化活性は、一層低温で反応器60の操作を可能にするから、重要な利点を提供する。さらに、ルテニウムおよびロジウムは望む操作パラメータの選択においてかなりの幅を与える。すなわち、COの選択酸化を達成する温度範囲が予想外に広く、また酸素濃度範囲も同様に広い。予想外に低温で、予想外に低酸素濃度で、完全なまたは殆ど完全なCO除去の達成が可能である。燃料電池で使う限界をみたすのに十分なCOの変換が、約90℃のような低温で達成される。酸素(O₂)対一酸化炭素(CO)モル比1:1またはそれ以下を与える量の酸素の存在で、十分なCO変換が達成される。好ましい方法では、100℃以下の温度でCO変換が達成され、別の好ましい方法では、酸素(O₂)対一酸化炭素(CO)のモル比は7:9～9:9.1の範囲である。さらに、本法を広い範囲の圧力で実施でき、比較的少量の触媒金属、ロジウムおよび(または)ルテニウムを使用する。本発明の反応器手段32および方法は、すべて驚くほど低水準の水素の除去(酸化)でもって、燃料電池で使うのに適した水準まで減少させた一酸化炭素含量を有する水素に富んだガス流、お

より燃料電池における反応に必要な温度と相容れる範囲の温度の水素に富んだガス流を提供する。反応器 60 を、燃料電池の望ましい操作温度と相容れる温度で操作できるから、それは高温を必要とする現在のCO還元法に比較して重要な利点を提供する。有利なことに、本発明は、経済的にまた効率よく製造され、車電力プラント内に合体できる方法と装置により製造される、燃料電池で直接使用する要求に合う水素に富んだ流を提供する。本発明をある種の実施態様に記載してきたが、本発明は上記記載に限定される意図はなく、特許請求の範囲だけに限定される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に従い車燃料電池系の 1 実施態様における電気エネルギー製造の重要工程の若干を示す流れ図である。

【図 2】図 1 の囲んだ部分からとり、一酸化炭素の選択的酸化用反応器手段を含む本発明を具体化する装置をもつ模式的断面図である。

【図 3】温度の関数としての一酸化炭素変換の図である。

【図 4】温度の関数としての一酸化炭素変換の別の図である。

【図 5】酸素濃度の関数としての一酸化炭素および水素の変換の図である。

【図 6】一酸化炭素変換対水素変換を示す図 5 からとった図である。

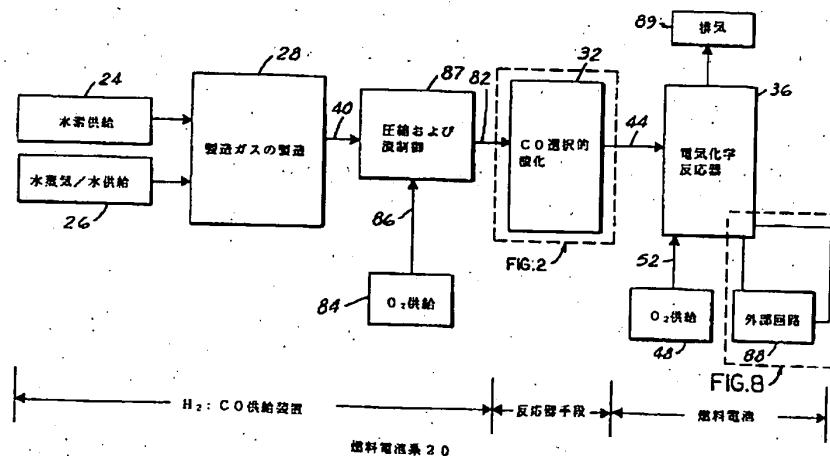
【図 7】図 6 より低温で、一酸化炭素変換対水素変換を示す図である。

【図 8】その一部分を図 1 の囲んだ部分からとった流れ図である。

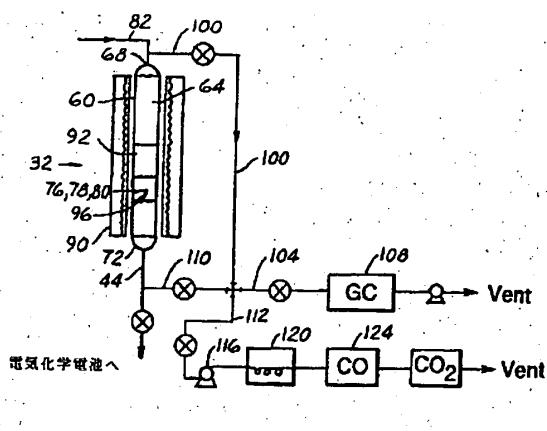
【符号の説明】

- 3 2 ……反応器手段
- 6 0 ……反応器
- 6 4 ……反応室
- 7 6 ……触媒（床）
- 7 8 ……担体
- 8 0 ……触媒金属（ロジウムまたはルテニウム）
- 9 0 ……電気炉
- 9 2 ……炭化ケイ素ベレット層
- 9 6 ……熱電対
- 1 0 8 ……ガスクロマトグラフ
- 1 0 2 ……トラップ
- 1 2 4 ……非分散型赤外分析器

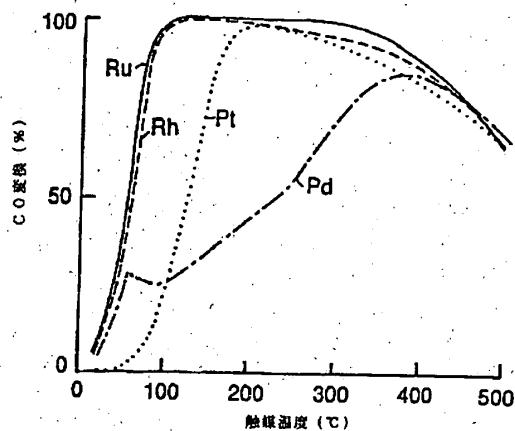
【図 1】



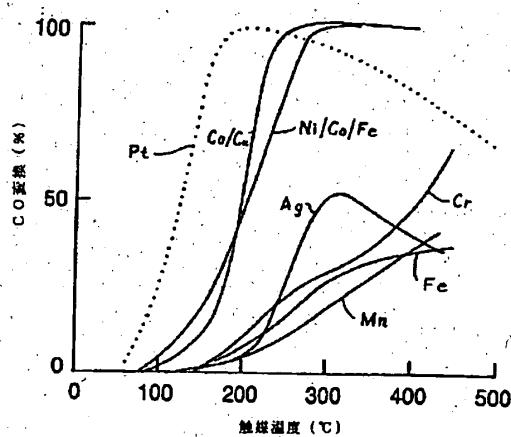
【図2】



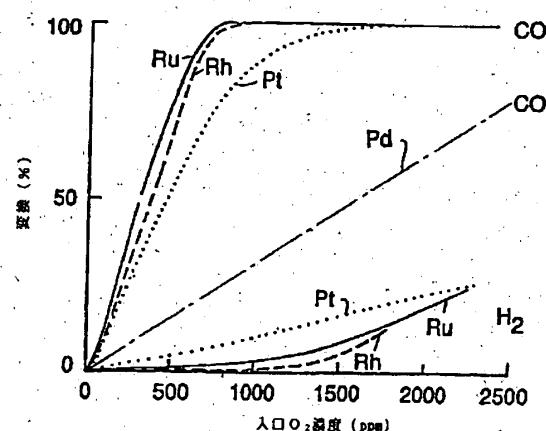
【図3】



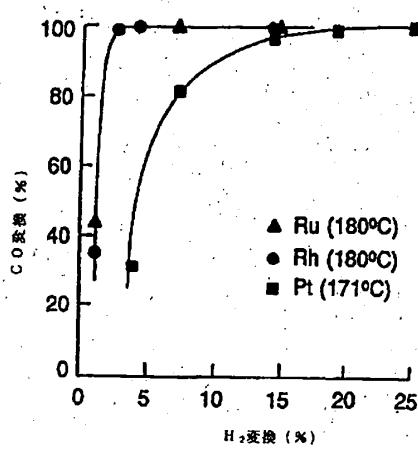
【図4】



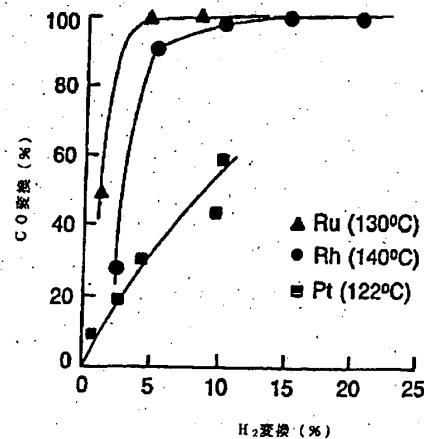
【図5】



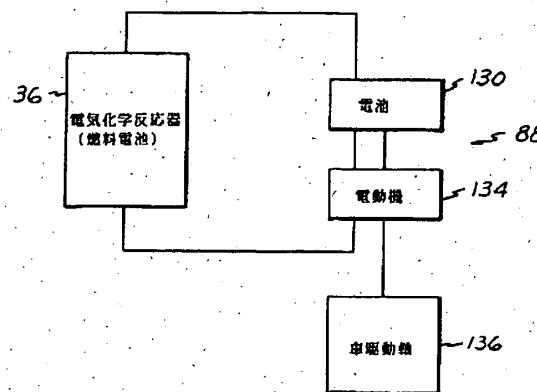
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 H 01 M 8/06 R
 // C 01 B 3/16 9041-4G

(72) 発明者 セ フック オー
 アメリカ合衆国 48098 ミシガン, トロ
 イ, ロバートソン ドライヴ 1126